

Ryszard Świątlik, Iwona Malik\*

## SPECJACJA METALI ŚLADOWYCH W WODACH MINERALNYCH

Katedra Ochrony Środowiska Politechniki Radomskiej im. Kazimierza Pułaskiego  
Kierownik: prof. PRad. dr hab. R. Świątlik

*Modelowanie specjacji Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn przeprowadzono dla wód różniących się znacznie składem chemicznym, szczególnie w zakresie anionów kompleksotwórczych. Obliczenia przeprowadzono za pomocą programu komputerowego wykorzystującego geochemiczny model specjacji równowagowej. umożliwiający wyznaczanie składu równowagowego rozcieńczonych roztworów wodnych, w tym również wód naturalnych.*

Hasła kluczowe: wody mineralne, metale śladowe, specjacja, modelowane specjacji.  
Key words: mineral waters, trace metals, speciation, speciation modelling .

Właściwości lecznicze wód źródlanych były znane wśród mieszkańców Europy od najdawniejszych czasów. W średniowieczu picie wód mineralnych było szczególnie popularne w uzdrowiskach francuskich i włoskich, natomiast w Czechach, Niemczech i Polsce wody mineralne były wykorzystywane przede wszystkim do kuracji kąpielowych (1). Rozpowszechnianie wód mineralnych było związane z rozwojem produkcji opakowań (początkowo szklanych, później plastikowych) oraz rozwojem transportu. Obecnie roczne spożycie wód butelkowanych w Polsce utrzymuje się na poziomie 50 dm<sup>3</sup>/mieszkańca.

W Europie liderem są Włochy (200 dm<sup>3</sup>/mieszkańca), mniejsze spożycie stwierdzono w Hiszpanii (150 dm<sup>3</sup>/mieszkańca), w Niemczech, Belgii, Francji, Portugalii i Szwajcarii spożycie przekracza 100 dm<sup>3</sup>/mieszkańca (2).

Dostępne wody są klasyfikowane ze względu na skład chemiczny i ich pochodzenie. *Naturalna woda mineralna* jest wodą podziemną, pierwotnie czystą pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, odznacza się stabilnym składem mineralnym oraz właściwościami mającymi znaczenie fizjologiczne, korzystnie wpływa na zdrowie ludzi. *Naturalna woda źródlana* jest określona jako woda podziemna, pierwotnie czysta pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, nieróżniąc się właściwościami i składem mineralnym od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Natomiast *woda stołowa* to woda otrzymana po dodaniu do wody źródlanej, naturalnej wody mineralnej lub soli mineralnych zawierających jeden lub więcej składników mających znaczenie fizjologiczne. Szczegółową klasyfikację naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych ze względu na stopień ich nasycenia dwutlenkiem węgla oraz zawartość składników podstawowych podaje rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych

---

\* Studentka studiów magisterskich – specjalność Ochrona i Inżynieria Środowiska

wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych (3). Inna klasyfikacja dotyczy wód podziemnych, które mogą być uznane za lecznicze:

- *Wody mineralne* – wody, w których stężenie rozpuszczonych soli mineralnych (chlorki, siarczany i wodorowęglany sodu, wapnia i magnezu) wynosi co najmniej 1000 mg/dm<sup>3</sup>;

- *Wody swoiste* (słabo zmineralizowane) – odznaczają się stężeniem soli rozpuszczonych poniżej 1000 mg/dm<sup>3</sup>, w tym jednym lub więcej składników leczniczych swoistych: jodki  $\geq 1$  mg/dm<sup>3</sup> (woda jodkowa); siarczki  $\geq 1$  mg/dm<sup>3</sup> (woda siarczkowa); fluorki  $\geq 2$  mg/dm<sup>3</sup> (woda fluorkowa); żelazo(II)  $\geq 10$  mg/dm<sup>3</sup> (woda żelazista); kwas metakrzemowy  $\geq 70$  mg/dm<sup>3</sup> (woda krzemowa); niezwiązany CO<sub>2</sub>  $\geq 1000$  mg/dm<sup>3</sup> (szczawa); niezwiązany CO<sub>2</sub> 250–999 mg/dm<sup>3</sup> (woda kwasowęglowa); oraz aktywność promieniotwórcza  $\geq 74$  Bq/dm<sup>3</sup> (woda radonowa);

- *Wody mineralne swoiste* – wody mineralne zawierające jeden lub więcej składników określonych dla wód swoistych.

Wody naturalne nie są podstawowym źródłem składników mineralnych dla człowieka, ale średnio zmineralizowane, a zwłaszcza wysoko zmineralizowane mogą je dostarczać w ilościach znaczących w stosunku do potrzeb organizmu. Składniki podstawowe są zwykle materiałem budulcowym tkanek oraz uczestniczą w procesach przemiany materii, natomiast pierwiastki śladowe pełnią najczęściej rolę biokatalizatorów (4). Jednak zbyt wysokie stężenia pierwiastków śladowych mogą stwarzać również zagrożenie dla zdrowia. Z tego względu prawnie zostały określone najwyższe dopuszczalne stężenia metali śladowych w wodzie do spożycia (5), maksymalne stężenia metali śladowych w naturalnych wodach mineralnych, których przekroczenie może stanowić ryzyko dla zdrowia (3) oraz dopuszczalne stężenia metali niepożądanych w nadmiernych stężeniach i toksycznych w wodach leczniczych (6) (tab. I).

Tabela I. Dopuszczalne stężenia wybranych metali w wodach mineralnych, źródlanych, stołowych i leczniczych (mg/dm<sup>3</sup>)

Table I. Admissible concentrations of selected metals in mineral waters, spring waters, table waters, and medicinal waters (mg/L)

Metal	Wody lecznicze (6)		Wody mineralne (3)	Wody źródlane i stołowe (5)
	kuracje pitne	inhalacje		
Al	0,1	0,1	–	0,200
Sb	0,01	0,01	0,0050	0,005
As	0,05	0,1	0,010	0,010
Ba	1,0	10,0	1,0	–
B	5,0	30,0	5,0	1,0
Cd	0,003	0,003	0,003	0,005
Cr	0,01	0,01	0,050	0,050
Cu	–	–	1,0	2,0
Mn	–	–	0,5	0,050
Hg	0,001	0,001	0,0010	0,001
Ni	0,03	0,03	0,020	0,020
Pb	0,01	0,01	0,010	0,010
Se	–	–	0,010	0,010

Badania jakości wód butelkowanych dowodzą, że wody obecne na krajowym rynku na ogół spełniają normatywy określone dla metali śladowych. Obserwowane przekroczenia dotyczą najczęściej zawartości ogólnej arsenu, baru, chromu, manganu i niklu (7, 8, 9). Formy fizyczne i chemiczne metali nie są kontrolowane. Obecnie wiadomo, że takie właściwości metali jak biodostępność, działanie biologiczne, w tym również działanie toksyczne, są w głównej mierze determinowane stężeniem określonych form jego występowania, a nie stężeniem ogólnym metalu.

Badania specjacji są wykorzystywane do określania metabolizmu różnych pierwiastków w organizmach żywych oraz ich aktywności biologicznej, co znajduje zastosowanie w chemii żywności, farmacji, biologii, toksykologii oraz w badaniach środowiskowych. Stają się więc źródłem wielu nowych, niedostępnych wcześniej informacji. Dla ich właściwego wykorzystania niezmiernie ważna jest współpraca interdyscyplinarna między specjalistami z różnych dziedzin nauki (10).

Podstawową barierą rozpowszechnienia badań specjacji metali śladowych jest brak wystarczająco selektywnych metod instrumentalnych oraz bardzo niskie stężenia ich form chemicznych w wodach naturalnych. Predykcję specjacji metali próbuje się również uzyskać metodami obliczeniowymi (11, 12, 13). Powszechnie wykorzystywany jest model równowag jonowych, pomimo iż w rzeczywistym środowisku wodnym warunek równowagi termodynamicznej rzadko jest całkowicie spełniony. W wielu przypadkach metody obliczeniowe stwarzają jednak szansę przybliżonego określenia form niemożliwych do bezpośredniej identyfikacji, form o stężeniach poniżej oznaczalności oraz form na tyle nietrwałych, że zmiana warunków podczas procesu przygotowania próbki prowadzi do ich rozpadu (14). Rozwój metod obliczeniowych jest hamowany brakiem wiarygodnych stałych równowagi reakcji powierzchniowych, reakcji tworzenia kompleksów organicznych oraz reakcji strącania mieszanych wodorotlenków i soli. Trudności analityczne są natomiast główną przyczyną ograniczonej dostępności wartości stężeń ligandów organicznych występujących w wodach powierzchniowych na poziomie mikromolowym (15).

Wody podziemne są jednym z łatwiejszych układów do matematycznego modelowania specjacji metali. Praktycznie nie zawierają zanieczyszczeń organicznych, w tym związków chelatujących metale. Węgiel organiczny (OWO) o stężeniu rzędu kilku  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , ma pochodzenie naturalne. Mineralne wody źródlane są pozbawione mętności, zatem nie ma konieczności modelowania procesów adsorpcji poszczególnych form metali na powierzchni cząstek zawiesiny. Natomiast uboga biomatryca jest wystarczającym uzasadnieniem rezygnacji z modelowania wiązania metali przez powierzchniowe grupy mikroorganizmów.

Celem pracy jest predykcja specjacji wybranych metali śladowych w wodach mineralnych o różnym składzie chemicznym i przeznaczeniu.

## MATERIAŁ I METODY

Specjację metali modelowano dla trzech wód mineralnych różniących się znacznie składem chemicznym, szczególnie w zakresie anionów kompleksotwórczych (tab. II).

Tabela II. Stężenie składników podstawowych i wybranych substancji kompleksotwórczych w wodach Busko-Zdrój *Anna* i *Małgorzata* oraz wodzie butelkowanej *Muszynianka*Table II. Concentrations of major metal ions and selected complexing substances in the Busko-Zdrój *Anna* water, the Busko-Zdrój *Małgorzata* water and the bottled *Muszynianka* water

Składnik	Stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )		
	B-Z <i>Anna</i>	B-Z <i>Małgorzata</i>	<i>Muszynianka</i>
Fluorki	0,79	1,9	0,17
Chlorki	58,4·10 <sup>2</sup>	413·10 <sup>2</sup>	14,2
Siarczany(VI)	19,4·10 <sup>2</sup>	24,5·10 <sup>2</sup>	28,2
Wodorowęglany	417	300	13,8·10 <sup>2</sup>
Wapń	327	28,6·10 <sup>2</sup>	185
Magnez	239	14,5·10 <sup>2</sup>	136
Sód	38,4·10 <sup>2</sup>	215·10 <sup>2</sup>	63,6
Siarkowodór	51,0	<0,04	–
Węgiel organiczny	3,5	9,5	3 <sup>#</sup>

\*) Wartość przyjęta do obliczeń.

Wzięto pod uwagę butelkowaną wodę mineralną *Muszyniankę* pozyskiwaną z odwiertów zlokalizowanych na terenie Popradzkiego Parku Krajobrazowego. Jest ona określana jako 0,18% woda wodorowęglanowo-magnezowo-wapniowa, nisko nasycona CO<sub>2</sub> drogą saturacji. Pozostałe dwie wody podziemne pochodzą z ujęć: Busko-Zdrój *Małgorzata* i Busko-Zdrój *Anna*. Pierwsza jest sklasyfikowana jako 1,3% woda mineralna swoista o charakterze chlorkowo-sodowo-siarczkowo-jodkowym, druga jako 7,1% woda mineralna swoista o charakterze chlorkowo-sodowo-żelazisto-jodkowym. Taki wybór zapewnił możliwość prognozowania wpływu matrycy na specjację metali. Skład chemiczny *Muszynianki* zapewnia mineralizację 1850 mg/dm<sup>3</sup>, matrycę wodorowęglanową, i z uwagi na obecność niezwiązanego CO<sub>2</sub> lekko kwaśny odczyn (pH 5,5). Woda *Anna* o mineralizacji 12,8 g/dm<sup>3</sup> odznacza się znacznym stężeniem chlorków (5,82 g/dm<sup>3</sup>), siarczanów (1,94 g/dm<sup>3</sup>) i siarkowodoru (51 mg/dm<sup>3</sup>). Wodę *Małgorzata* wyróżnia bardzo wysokie stężenie chlorków – 41,3 g/dm<sup>3</sup>. Wody z ujęć Busko-Zdrój mają zbliżony odczyn oraz poziom OWO. Stężenia metali śladowych w tych wodach nie przekraczają dopuszczalnych normatywów.

Obliczenia przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Visual Minteq, opracowanego na kodzie programu MINTEQA2 (16). Program obliczeniowy wykorzystuje geochemiczny model specjacji równowagowej, umożliwiający wyznaczenie składu równowagowego rozcieńczonych roztworów wodnych, w tym również wód naturalnych. Baza danych programu MINTEQA2 zawiera ponad 1000 wartości stałych tworzenia form cząsteczkowych i jonowych. Rozwiązanie problemu wieloskładnikowych równowag chemicznych polega na równoczesnym rozwiązywaniu odpowiednich równań działania mas i bilansu masy.

Program stwarza również możliwość prognozowania na drodze obliczeniowej wiązania metali śladowych przez rozpuszczone substancje organiczne. W pracy do

obliczeń specjacji metali zastosowano Stockholm Humic Model (SHM) opracowany przez *Gustafssona* (17).

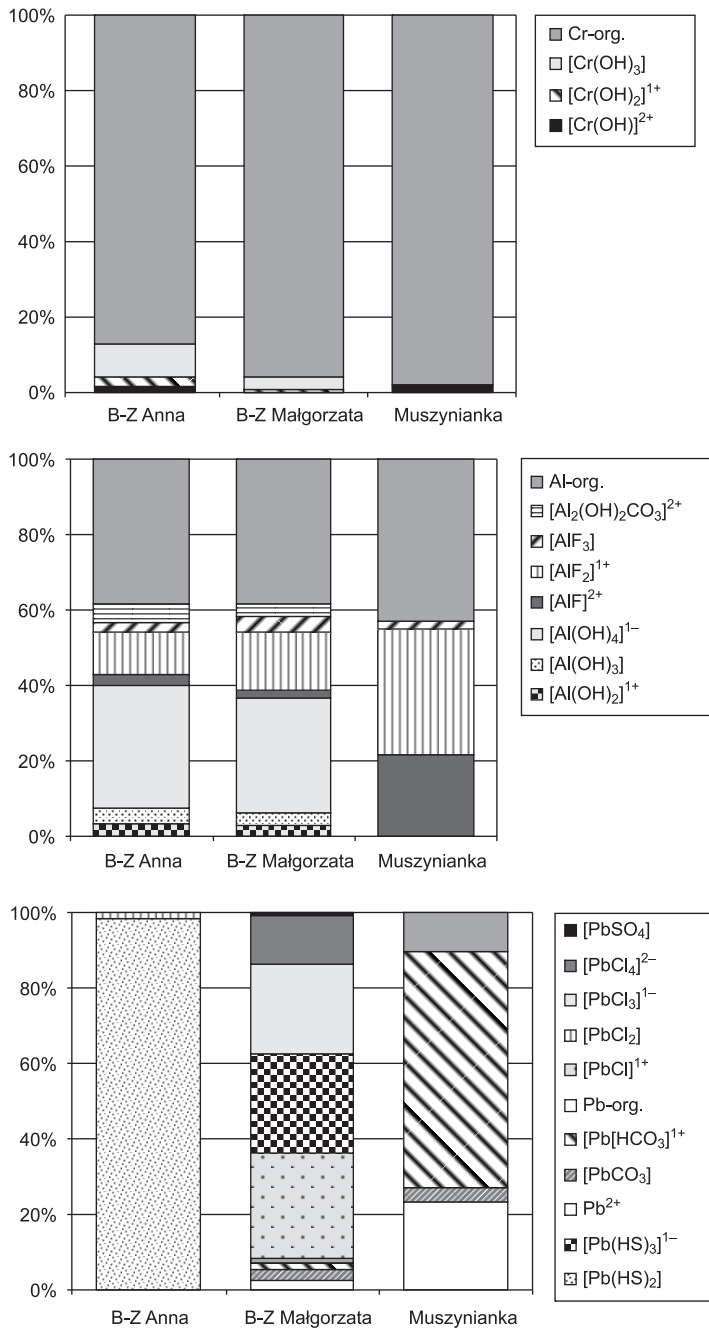
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badanie specjacji Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn metali ograniczono do tych form, których prognozowany udział jest nie mniejszy niż 1%. Łączny udział pominiętych kompleksów w żadnym z rozważanych przypadków nie przekracza 1,5%. Całość wyników matematycznego modelowania specjacji przedstawiono na ryc. 1, 2 i 3.

Zgodnie z oczekiwaniem, decydujący wpływ na specjację metali miał skład chemiczny wód. Prognoza dla wody siarczkowej (Busko-Zdrój *Anna*) przewiduje, że Cd(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II), Pb(II) oraz Zn(II) praktycznie całkowicie są związane w formie kompleksów wodorosiarczkowych i siarczkowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że dotyczy to również metali tworzących stosunkowo trwałe kompleksy chlorkowe. W wodzie Busko Zdrój *Małgorzata*, odznaczającej się bardzo wysokim stężeniem chlorków, kompleksy chlorkowe wiążą prawie 99% Cd(II), 90% Pb(II), 58% Zn(II) i 39% Mn(II). Charakterystycznym elementem specjacji Al(III) jest udział kompleksów fluorkowych, największy 66% w wodzie *Muszynianka* o najniższym stężeniu fluorków (0,17 mg/dm<sup>3</sup> wobec 0,79 mg/dm<sup>3</sup> i 1,9 mg/dm<sup>3</sup> odpowiednio w wodach *Anna* i *Małgorzata*). Przyczyną tej pozornej anomalii jest konkurencyjne tworzenie hydroksykompleksów, efektywniejsze w wodach o wyższym pH. W wodzie *Muszynianka* pomimo wysokiego stężenia wodorowęglanów, jej lekko kwaśny odczyn (pH 5,5) sprzyja tworzeniu się akwakompleksów: Fe(II) – 94%, Mn(II) – 92%, Cd(II) – 87%, Zn(II) – 88% oraz Ni(II) – 68%. W wodzie *Małgorzata* o odczynie obojętnym i 5-krotnie niższym stężeniu wodorowęglanów, spośród metali nietworzących trwałych kompleksów chlorkowych, tylko dla Ni(II), Fe(II) i Mn(II) podstawową formą występowania są akwakompleksy.

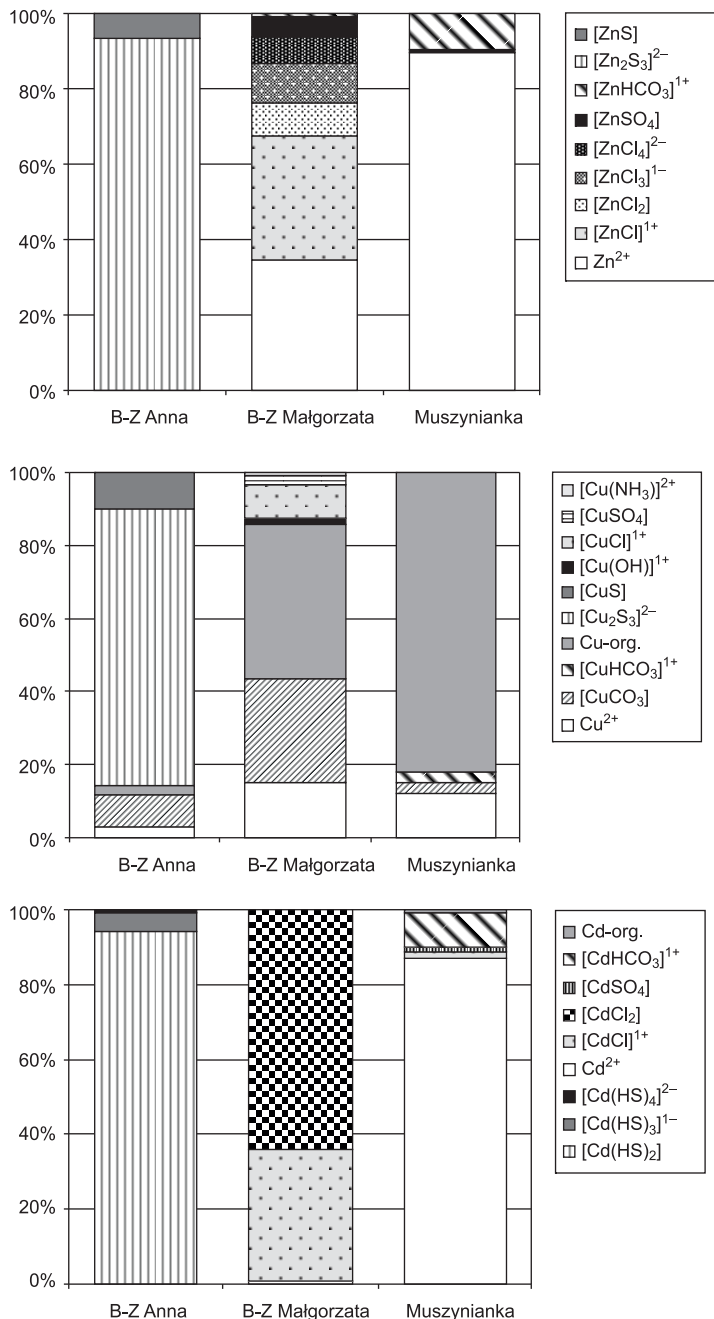
W przypadku specjacji niektórych metali duże znaczenie miała ich zdolność do tworzenia kompleksów organicznych. Odpowiednim przykładem jest specjacja Cr(III), a w pewnym stopniu również Al(III). W rozważanych wodach kwasy fulwowe wiążą co najmniej 85% chromu(III) oraz 38% glinu(III), niezależnie od stężenia pozostałych jonów kompleksotwórczych. Pewne znaczenie ma odczyn wody, dla wody mineralnej nasyconej CO<sub>2</sub> prognozowany udział Cr-org. osiąga aż 97%. Uprzywilejowane wiązanie metali przez kwasy fulwowe w środowisku lekko kwaśnym dotyczy także innych metali. Większy procent kompleksów Cu i Pb z kwasami fulwowymi uzyskano dla wody *Muszynianka* w porównaniu do wód Busko-Zdrój. Wobec zbliżonej zawartości RWO w rozważanych wodach, stosunkowo niski stopień związania Cu(II) przez kwasy fulwowe w wodzie B-Z *Małgorzata* jest wynikiem blokowania miejsc wiążących przez jony Ca(II) i Mg(II) występujące w ponad 10-krotnie wyższych stężeniach niż w wodzie *Muszynianka*.

W przypadku badań specjacji, a zwłaszcza analizie specjacyjnej na drodze obliczeniowej, szczególnego znaczenia nabiera uwiarygodnienie uzyskanych wyników. Zagadnienie jest bardzo trudne, z uwagi na brak możliwości bezpośredniego oznaczania większości form specjacyjnych oraz brak odpowiednich materiałów referencyjnych. Nie znaczy to jednak, że nie są podejmowane próby weryfikacji wyników matematycznego modelowania specjacji (18).



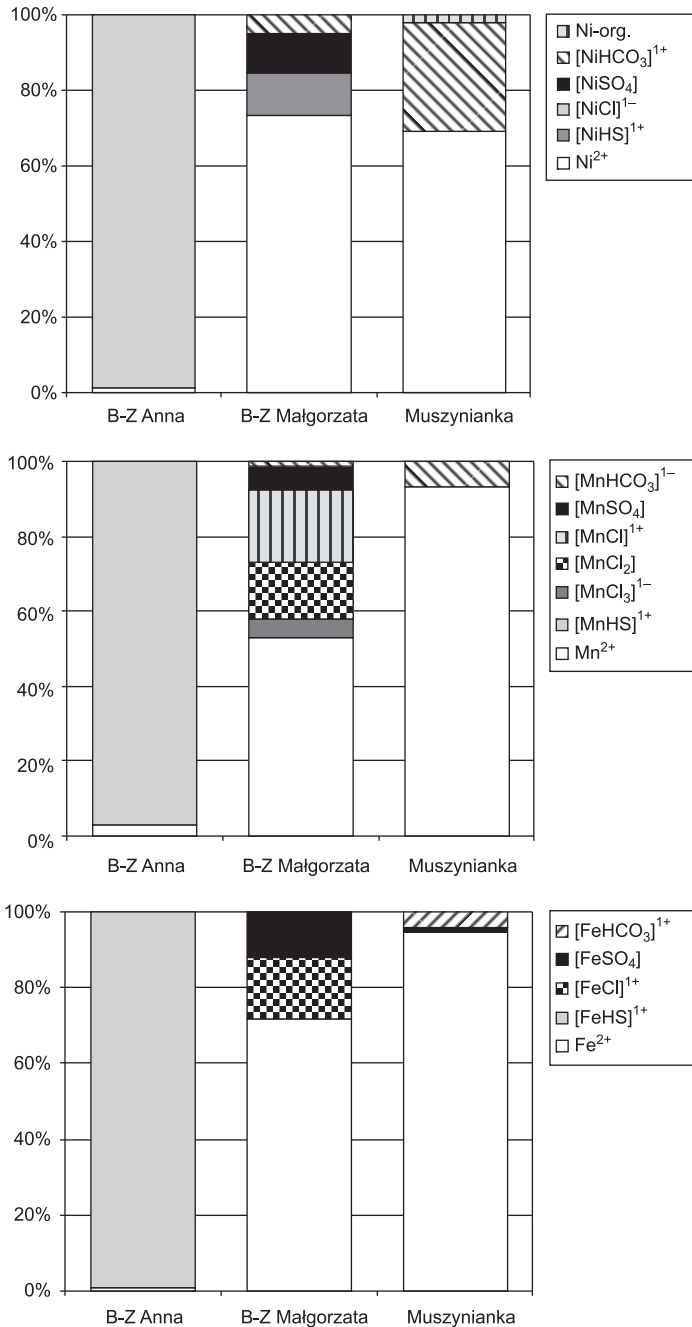
Ryc. 1. Specjacja chromu(III), glinu i ołowiu(II) w wodach Busko-Zdrój *Anna* i Busko-Zdrój *Małgorzata* oraz w wodzie *Muszynianka*.

Fig. 1. Speciation of chromium(III), aluminium and lead(II) in Busko-Zdrój *Anna* water the Busko-Zdrój *Małgorzata* water and the *Muszynianka* water.



Ryc. 2. Specjacja cynku, miedzi(II) i kadmu w wodach *Busko-Zdrój Anna* i *Busko-Zdrój Małgorzata* oraz w wodzie *Muszynianka*.

Fig. 2. Speciation of zinc, copper(II) and cadmium in the *Busko-Zdrój Anna* water, the *Busko-Zdrój Małgorzata* water and the *Muszynianka* water.



Ryc. 3. Specjacja nikiel(II), manganu(II) i żelaza(II) w wodach Busko-Zdrój *Anna* i Busko-Zdrój *Małgorzata* oraz w wodzie *Muszynianka*.

Fig. 3. Speciation of nickel(II), manganese(II) and iron(II) in Busko-Zdrój *Anna* water, Busko-Zdrój *Małgorzata* water and *Muszynianka* water.



Należy jednak mieć na uwadze, że na obecnym etapie rozwoju technik analitycznych i modeli obliczeniowych, oczekiwanie bardzo dobrej zgodności między wynikami analitycznymi, a obliczonym obrazem specjacji jest nie zawsze realistyczne, co wszakże nie znaczy, że uzyskane wyniki nie przybliżają nas do poznania rzeczywistej specjacji pierwiastków.

## WNIOSKI

Znajomość specjacji pierwiastków aktywnych biologicznie może z jednej strony ułatwiać zrozumienie mechanizmu włączania się tych pierwiastków do udziału w procesach biochemicznych, a z drugiej pełniejszą, przez co bardziej prawidłową, ocenę zagrożeń np. toksycznych, rakotwórczych, związanych z chemicznymi formami ich występowania. Za chemiczne formy metali odznaczających się największą biodostępnością powszechnie uważa się akwakompleksy. W wodach, których skład chemiczny był przedmiotem modelowania specjacji, znaczący udział akwakompleksów ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ ) jest prognozowany dla wody *Muszynianka*. W wodzie B-Z *Małgorzata* jedynie Fe(II) i Ni(II) występują głównie w postaci akwajonów, natomiast w wodzie B-Z *Anna* wszystkie rozważane metale (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn) występują w formach chemicznie związanych.

R. Świetlik, E. Malik

## SPECIATION OF TRACE METALS IN THE MINERAL WATERS

### Summary

Modelling of speciation of Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn was performed for bottled *Muszynianka* mineral water and two underground waters from Busko-Zdrój (B-Z) *Małgorzata* and B-Z *Anna* water intakes, both considerably differing in their chemical composition, particularly in respect of complexing anions. The calculations were performed using a computer program utilizing a geochemical model of equilibrium speciation which enables the determination of the equilibrium composition of diluted water solutions, including natural waters. A significant plural of aqua complexes ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) are predicted only for the *Muszynianka* water. The majority of aqua ions in the B-Z *Małgorzata* water is predicted only for Fe(II) and Ni(II), whereas in the B-Z *Anna* water all speciated metals are present in chemically bound forms.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Kucharski M.*: Dzieje rozlewnictwa wód w Polsce. [W]: Źródło – leksykon. Krajowa Izba Gospodarcza Przemysłu Rozlewniczego, Wydawnictwo Press-Forum, Warszawa 2009; 3-11. – 2. *Kucharski M.*: Konsumpcja napojów butelkowanych w krajach unijnych w latach 2000–2006. Źródło, 2007; 1: 22-26. – 3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych, Dz.U.11.85.466. – 4. *Latour T.*: Skład chemiczny i właściwości fizykochemiczne wód naturalnych oraz warunki ich rozlewania do opakowań jednostkowych. Źródło – leksykon. Krajowa Izba Gospodarcza Przemysłu Rozlewniczego, Wydawnictwo Press-Forum, Warszawa 2009; 21-25. – 5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U.07.61.417. – 6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych dla ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surow-

ców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości, Dz.U.06.80.565. – 7. *Długaszek M., Szopa M., Graczyk A.*: Zawartość metali ciężkich w polskich wodach mineralnych i źródłanych. *J. Elementol.*, 2006; 11(3): 243-248. – 8. *Janiszewska J., Lech D., Jaroń I., Balcerzak M.*: Wielopierwiastkowa analiza wody do picia. *Analityka*, 2009; 3: 33-8. – 9. *Diduch M., Polkowska Ż., Namieśnik J.*: Badania jakości wód butelkowanych. *Analityka*, 2010; 4: 42-45. – 10. *Bulska E.*: O specjacji słów kilka, (W): *Baralkiewicz D., Bulska E.* (red. red.) *Specjacja chemiczna – problemy i możliwości*. Wydawnictwo Malamut, Warszawa, 2009:13-15.

11. *Lumsdon D.G., Evans L.J.*: Predicting chemical speciation and computer simulation. (W): *Ure A.M., Davidson C.M.* (red. red.) *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell Science, Oxford 2002; 82-128. – 12. *Świetlik R.*: Modelling of chromium(III) speciation in River water polluted by tannery effluents. Case study Radomka river basin (Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 2004; 13: 5-14. – 13. *Bielasik-Rosińska M., Gutowska-Siwiec L.*: Modelowanie zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami. [W]: *Gromiec M.J.* (red.) *Modelowanie matematyczne jakości powierzchniowych wód płynących*. Wydawnictwo IMGW, Warszawa 2008; 53-91. – 14. *Hulanicki A.*: Współczesna chemia analityczna. PWN, Warszawa, 2001; 65-67. – 15. *Sigg L., Xue H.*: Metal speciation: concepts, analysis and effects. [W]: *Bidoglio G., Stumm W.* (red. red.), *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*, ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg, 1994; 153-181. – 16. *MinteqA2/ProdefA2*, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems. User Manual Supplement for version 4.0, Allison Geoscience Consultants, Inc. USA Georgia 1998. – 17. *Gustafsson J.P.*: Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockhlohm Humic Model. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001; 244: 102-112. – 18. *Meylan S., Odzak N., Behra R., Sigg L.*: Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Anal. Chem. Acta*, 2004; 510: 91-100.

Adres: 26-600 Radom, ul. Chrobrego 27.